

BEST AVAILABLE COPY

JP11279505

© EPODOC / EPO

PN - JP11279505 A 19991012

PD - 1999-10-12

PR - JP19980096955 19980326

OPD - 1998-03-26

TI - POWDER BINDER AND BINDING METHOD OF POWDER

AB - PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a powder binder and a binding method of powder with high binding properties of powder. SOLUTION: An aqueous dispersion composition containing 0.01-65 wt.% of a PTFE-based polymer particle having an average particle diameter of 0.05-0.5 &mu m whose core is made of a modified polytetrafluoroethylene(PTFE) which is a copolymer of tetrafluoroethylene(TFE) and a small amount of another fluorine-based monomer and whose shell is made of a polymer of substantially only TFE is used as a powder binder and kneaded with powders.

IN - HOSHIKAWA JUN; NARUI SHINICHIRO; KOBAYASHI SHIGEKI

PA - ASAHI GLASS FURORO POLYMERS KK

IC - C09J127/18

© WPI / DERWENT

TI - Aqueous dispersion binder for bonding powder to substrate surface - containing fine particles of modified tetrafluoroethylene copolymer core and tetrafluoroethylene homopolymer shell

PR - JP19980096955 19980326

PN - JP11279505 A 19991012 DW199954 C09J127/18 008pp

PA - (ASAHI) ASAHI GLASS FLUORO-POLYMERS KK

IC - C09J127/18

AB - JP11279505 A powder binding agent (P) is an aq. dispersion (A) contg. 0.01-65 wt. % of fine particle (B) having an average particle dia. of 0.05-0.5 micron of tetrafluoroethylene polymer (B1), in which the particle core is modified polytetrafluoroethylene (B1-a) obtd. by copolymerization of tetrafluoroethylene and other fluorine contg. monomer(s) and the particle shell component is practically homopolymer of tetrafluoroethylene (B1-b). Also claimed is a binding method of powder (M), in which powder (C) having an average particle dia. of 0.01-1,000 micron is kneaded with (P)>

- USE - (P) and (M) are suitable for fixing (C) on the surface of a substrate

- ADVANTAGE - (P) exhibits strong mutual binding of (C) particles and between (C) and a substrate.

- (Dwg.0/1)

OPD - 1998-03-26

AN - 1999-629507 [54]

© PAJ / JPO

PN - JP11279505 A 19991012

PD - 1999-10-12

AP - JP19980096955 19980326

IN - HOSHIKAWA JUN;NARUI SHINICHIRO;KOBAYASHI SHIGEKI

PA - ASAHI GLASS FURORO POLYMERS KK

TI - POWDER BINDER AND BINDING METHOD OF POWDER

AB - PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a powder binder and a binding method of powder with high binding properties of powder.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

- SOLUTION: An aqueous dispersion composition containing 0.01-65 wt.% of a PTFE-based polymer particle having an average particle diameter of 0.05-0.5 μ m whose core is made of a modified polytetrafluoroethylene(PTFE) which is a copolymer of tetrafluoroethylene(TFE) and a small amount of another fluorine-based monomer and whose shell is made of a polymer of substantially only TFE is used as a powder binder and kneaded with powders.
- C09J127/18

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-279505

(43)公開日 平成11年(1999)10月12日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 9 J 127/18

C 0 9 J 127/18

審査請求 未請求 請求項の数6 FD (全8頁)

(21)出願番号 特願平10-96955

(22)出願日 平成10年(1998)3月26日

(71)出願人 392003889

旭硝子フロロポリマーズ株式会社
千葉県市原市五井海岸10番地

(72)発明者 星川 潤

千葉県市原市西広1466-2

(72)発明者 成井 真一郎

千葉県市原市五井2274

(72)発明者 小林 茂樹

千葉県千葉市花見川区花園5-17-16

(74)代理人 弁理士 折口 信五

(54)【発明の名称】 粉体接着剤および粉体の接着方法

(57)【要約】

【課題】粉体の接着性が高い粉体接着剤や粉体の接着方法を提供する。

【解決手段】粒子芯部がテトラフルオロエチレン(TFE)と他のフッ素系モノマーが少量共重合した変性ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、粒子殻部が実質的にTFEのみの重合体である、平均粒径が0.05～0.5μmのPTFE系重合体微粒子を0.01～6.5重量%含有する水性分散液組成物を粉体接着剤とし、それを粉体と混練する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】平均粒径が0.05～0.5μmであり、粒子芯部の成分がテトラフルオロエチレンおよび他のフッ素系モノマーが共重合した変性ポリテトラフルオロエチレンであり、粒子殻部の成分が実質的にテトラフルオロエチレンのみの重合体であるポリテトラフルオロエチレンであるポリテトラフルオロエチレン系重合体微粒子を0.01～6.5重量%含有する水性分散液組成物からなることを特徴とする粉体結着剤。

【請求項2】ポリテトラフルオロエチレン系重合体微粒子が、300万～1億の範囲の平均分子量、および0.1～0.25μmの範囲の平均粒径を有する請求項1記載の粉体結着剤。

【請求項3】水性分散液組成物が、非イオン系界面活性剤をポリテトラフルオロエチレン系重合体微粒子に対して2～6重量%含有するものである請求項1または2記載の粉体結着剤。

【請求項4】請求項1、2または3記載の粉体結着剤を平均粒径が0.01～1000μmの粉体と混練して粉体を結着することを特徴とする粉体の結着方法。

【請求項5】粉体に対するポリテトラフルオロエチレン系重合体微粒子の割合が0.01～10重量%となる量の粉体結着剤を粉体に加えて混練する請求項4記載の粉体の結着方法。

【請求項6】粉体が、カーボン粉末、弗化カーボン粉末、2酸化マンガン粉末、酸化銀粉末、亜鉛粉末、鉛化合物粉末、ニッケル化合物粉末、カドミウム系化合物粉末、水素吸蔵合金粉末、リチウム化合物粉末より選ばれる少なくとも1種である請求項4または5記載の粉体の結着方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、粉体結着剤およびそれを用いた粉体の結着方法に関し、詳しくは、ポリテトラフルオロエチレン（以下、略してPTFEと称する）系重合体微粒子を含有する水性分散液組成物からなる粉体結着剤およびそれと粉体とを混練し、混練時のせん断力によりPTFE系重合体微粒子を纖維化させ、生じた微細纖維により粉体粒子間に結着性を生じせしめ、あるいは支持体に対する接着力を粉体に付与する粉体の結着方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、テトラフルオロエチレン（以下、TFEと略す）を乳化重合法により重合したPTFE微粒子は平均粒径が通常0.05～0.5μmのやわらかい白色微粒子であり、このPTFE微粒子を通常0.01～6.0重量%となるよう調合されたPTFE水性分散液組成物と平均粒径が0.01～1000μmの粉体とを機械的に混練することにより、PTFE微粒子が纖維化（フィブリル化）し0.01μmオーダー以下の極めて

微細な纖維を生じ、これにより粉体同士を結着させるバインダー効果が得られることが一般に知られている。また、この特性に加え、PTFEは熱的、化学的、電気的に安定であることから、電池製造プロセスにおいて電極活物質粉体やカーボン粉末とともに混練し、PTFE微粒子が纖維化しペースト状になった混練物を集電体である金網やパンチドメタルや発泡金属シート等の多孔質シートに塗付し固定することが行なわれる。たとえば、特公昭52-22098には、2酸化マンガンおよび炭素粉末に対してPTFE水性分散液組成物を添加したのち混練し、得られた結着体を圧延し電極を作製する方法が記載されている。また、特公昭57-39023には、水酸化ニッケル、炭素粉末およびニッケルフレークに対してPTFE水性分散液組成物を添加したのち混練し、集電体に充填して電極を作成する方法が記載されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記従来例の如く従来のPTFE水性分散液組成物を用いた粉体の結着方法では下記の問題点があった。

(1) 電池の活物質粉末の結着剤として使用される場合、PTFEは電池の出力に直接寄与せず、また電極中の導電性を低下させる。このためPTFEの添加量を低減することが望まれていた。

(2) また、PTFEは撓水性を有しており、PTFEが多い場合には電解液をはじきやすく極板中への浸透を妨げる。

(3) PTFEの添加量を低減すれば、所定の結着力が得られず、切断、折り曲げ等のプロセスで材料が脱落しやすい。このため、製品の歩留まりが低下するのみでなく、極板間での電気的短絡を生じやすいという問題があった。

【0004】(4) 用いるPTFE微粒子は平均粒径が小さいほうが粉体への吸着性が良く纖維化も容易であるが、平均粒径の小さいものは概してPTFEの分子量も低く、生成したPTFE纖維の強度も低下するために結着性が劣っていた。一方、PTFE微粒子の分子量の高いものは生成した纖維の強度が高いが、これは重合時にTFEの供給を多くして分子量を高めているために、PTFE微粒子の粒子径が比較的大きなものとなってしまい、粉体への吸着性が劣り、この結果、纖維化にくく、結果的に結着性が劣るものであった。

(5) TFEとTFEに対して0.005～1重量%の他のフッ素系モノマーとが共重合した、いわゆる変性PTFE微粒子は平均粒径が小さいことが知られているが、粒子の殻部および芯部ともに共重合成分を含むために通常のPTFEと比較して結晶性が低く、比較的固いために混練プロセスでは纖維化にくく、充分な結着力が得られないという問題があった。

本発明は、上記従来の課題に鑑みなされたものであり、

混練が容易でありバインダーになるPTFE微粒子の添加量が少量でも充分な接着性が得られる粉体の接着方法を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前述した課題を克服するために研究を重ねた結果、特定のPTFE系重合体微粒子を含有する水性分散液組成物が粉体との混練時に纖維化が容易であり、混練プロセスが短時間ですむなど混練が容易であり、粉体に対する接着性が高いなど、前述の問題点を解決できることを見い出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、平均粒径が0.05～0.5μmであり、粒子芯部の成分がTFEおよび他のフッ素系モノマーが共重合した変性PTFEであり、粒子殻部の成分が実質的にTFEのみの重合体であるPTFEであるPTFE系重合体微粒子を0.01～6.5重量%含有する水性分散液組成物からなることを特徴とする粉体接着剤を提供するものである。また、本発明は、上記粉体接着剤を平均粒径が0.01～1000μmの粉体と混練することを特徴とする粉体の接着方法を提供するものである。以下、本発明を詳細に説明する。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明で用いるPTFE系重合体微粒子は、粒子芯部の成分がTFEおよび他のフッ素系モノマーが共重合した変性PTFEからなり、粒子殻部の成分が実質的にTFEのみの重合体であるPTFEからなる。粒子の芯部が変性PTFEよりなるために重合時に粒子径を小さく制御することができ、また粒子の殻部が実質的にTFEのみの重合体よりも柔らかく、かつ分子量が大きいものとなり、水性分散液組成物として粉体と混練するさいに纖維化が容易であり、また分子量が大きいために生じた纖維の強度が高く、このために接着性を良好にことができる。なお、本発明において、PTFE系重合体微粒子の芯部とはPTFE系重合体微粒子の内側部分をいい、殻部とは重合体微粒子の外側部分をいうが、明確な境界部をもって区別するものではなく中間層で共重合成分が連続的に分布したものであってもよいが、少なくとも粒子の平均半径の外側5%以上、好ましくは10%以上が実質的にPTFE層であり、また少なくとも粒子の平均半径の内側5%以上、好ましくは10%以上が実質的に変性PTFE層であることを意味する。

【0007】ここでいう変性PTFEとは、TFEに実質的に溶融加工できない程度の微量のクロロトリフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン等のハロゲン化アルケン、パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)等のフルオロビニルエーテル等の他のフッ素系モノマーを共重合させたPTFEを意味する。他のフッ素系モノマーの含有量は、粒子全体に対して通常0.005～1重量%であり、好ましくは0.01～0.5重量%であ

る。実質的にTFEのみの重合体とは、TFEの単独重合体、またはTFEと僅かな量の他の共重合成分とを共重合したPTFEをいう。ここで、僅かな量とは、通常0.005重量%未満を意味する。

【0008】本発明における変性PTFEを含むPTFE系重合体微粒子の平均分子量は、通常200万～1億の間に選択可能であるが、300万～1億の範囲が好ましく、特に1000万～1億の範囲がさらに好適である。平均分子量が小さい場合には生成した纖維の強度が小さくなり、また平均分子量がこの範囲よりも大きいものは粒子径が大きくなりすぎることがあり、かつ工業的に重合することも困難であり現実的でない。なお、PTFEの平均分子量は、示差熱分析法により求められる結晶化熱を用い、諏訪(Journal of Applied Polymer Science vol. 17, PP. 3253-3257 (1973))の方法を用いて求めた値である。本発明で使用するPTFE系重合体微粒子の平均粒径は0.05～0.5μmであり、好ましくは0.1～0.25μmである。平均粒径がこの範囲未満ではPTFE系重合体の平均分子量が小さくなってしまうために生成した纖維の強度が小さくなり、平均粒径がこの範囲を超えると粉体への吸着性が劣るために混練プロセスでPTFE系重合体微粒子が纖維化しにくくなる。なお、本発明でいうPTFE系重合体微粒子の平均粒径は、光散乱法により求めた値である。

【0009】本発明に使用するPTFE系重合体微粒子を含有する水性分散液組成物には、PTFE系重合体微粒子および水が含有される。この水は、PTFE系重合体微粒子の乳化重合液に含まれる水であってもよいし、乳化重合液の水とは別に添加される水であってもよいが、PTFE系重合体微粒子の乳化重合液に含まれる水を利用することが好ましい。本発明に使用する水性分散液組成物のPTFE系重合体微粒子の含有量は0.01～6.5重量%であり、好ましくは0.1～6.5重量%である。

【0010】本発明に使用するPTFE系重合体微粒子を含有する水性分散液組成物は、たとえば、反応容器内で純水、過酸化物系重合開始剤、アニオン系分散剤、および重合安定剤である高級パラフィン等の混合物を攪拌しつつ、共重合成分をあらかじめ添加したのちにTFEを加圧下で注入し共重合させる、あるいはTFEと共に重合成分を同時に吹き込みつつ反応させることにより、まず粒子殻部を生成させ、こののちTFEを添加しつつ重合を進行させ実質的にPTFE成分よりなる殻部を生成させ反応を終了させることによって、層構造を有するPTFE系重合体微粒子の水性分散液を得たのち、界面活性剤を加え安定化させ、必要に応じて濃縮を行ない、さらに必要に応じて各種添加剤を使用することにより得ることができる。本発明において用いるPTFE系重合体微粒子の添加量は、接着させる粉体の重量に対して0.

0.1～1.0重量%に相当する量が好適であり、さらに好ましくは0.05～5重量%の範囲である。少ない場合には所定の結着性が得にくいことがあり、また多い場合には無駄であるばかりでなく電池用途では電池出力を相対的に低下させ、電解液の浸透性を低下させことがある。

【0011】また、本発明で用いるPTFE系重合体微粒子を含有する水性分散液組成物には、安定剤として界面活性剤を含有させることが好ましい。この界面活性剤としては非イオン系界面活性剤あるいはアニオン系界面活性剤が使用可能であるが、非イオン系界面活性剤のほうが分散安定性が優れ本発明にはより適している。非イオン系界面活性剤のうち特に好ましいものは、ポリオキシエチレン基やオキシエチレン基とオキシプロピレン基からなるポリオキシアルキレン鎖などの親水基を有し、かつアルキル基、アルキルアリール基等の疎水基がエーテル結合またはエステル結合したもので、HLB値が1.0～1.6の範囲のものが適当である。具体的には、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル（一般式： $C_xH_{2x+1}C_6H_4O(C_2H_4O)_yH$ 、 $x=4\sim14$ 、 $y=5\sim20$ ）、ポリオキシエチレンアルキルエーテル（一般式： $C_xH_{2x+1}O(C_2H_4O)_yH$ 、 $x=8\sim18$ 、 $y=5\sim20$ ）、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル（分子構造： $C_xH_{2x+1}(C_2H_4O)_y(C_3H_6O)_zH$ 、 $x=8\sim18$ 、 $y=5\sim20$ 、 $z=0\sim5$ ）などの平均的分子構造をもつ非イオン系界面活性剤があげられる。界面活性剤は、1種用いてよいし、2種以上を組合せて用いてよい。

【0012】また、本発明のPTFE系重合体微粒子を含有する水性分散液組成物中の界面活性剤の濃度は、PTFE系重合体微粒子に対して2～10重量%が好適であり、特に2～6重量%が望ましい。界面活性剤が少ない場合には貯蔵安定性に問題があり、多い場合には混練時に纖維化が生じにくく、結果的に結着性が劣るため好ましくない。また、本発明で用いるPTFE系重合体微粒子を含有する水性分散液組成物には、ポリアルキレンオキシドやカルボキシメチルセルロースやポリビニルアルコールなどの増粘剤、チキソトロピー付与剤、各種塩類、水溶性溶剤、濃度調整のための水、防腐剤、各種レベリング剤、着色剤、顔料、染料、フィラー、あるいは本発明請求項に記載する以外のフッ素系ポリマー微粒子、その他種々の他の成分を適宜含有させて使用することも可能である。

【0013】本発明のPTFE系重合体微粒子を含有する水性分散液組成物とともに混練して結着させる粉体は、水に溶解しにくくそれ自身では特別に粒子間の結合力を有しないためにバインダー成分を併用して結合せたり、基板に固定させる必要のあるもので、平均粒径が0.01～1000μm、好ましくは0.01～100μmの粉末状の物質であり、球状、棒状、フレーク状、

不定型など形状にはとらわれない。粉体の具体例としては、たとえば、カーボン粉末、弗化カーボン粉末、2酸化マンガン粉末、酸化銀粉末、亜鉛粉末、鉛化合物粉末、ニッケル酸化物粉末、カドミウム系化合物粉末、水素吸蔵合金粉末、リチウム化合物粉末などの電池用途の活物質粉末があげられる。また、砂、土、顔料、プラスチック粉末、触媒、鉄粉末、肥料、土壤改良剤、その他広範な粉体についても適用可能である。粉体は1種用いてよいし、2種以上を組合せて用いてよい。

【0014】本発明における混練とは、PTFE系重合体微粒子を含有する水性分散液組成物、粉体、および必要に応じて水や水溶性樹脂その他を含有するスラリー状の混合液に対し、機械的にせん断力をかけつつ攪拌を続けるプロセスをさす。混練することによりPTFE系重合体微粒子が纖維化を始め、粘度が上昇し、飽和値に達する現象が観測されるが、本発明では比較的短時間で混練が終了し、PTFE系重合体微粒子の纖維化が速い。本発明における混練の温度は任意であるが、20°C以上がよく、特に30～70°Cの範囲でPTFE系重合体微粒子の纖維化が生じやすく好ましい。

【0015】混練装置としては、水量が多く比較的低粘度の液に対してはプロペラ型攪拌機、イカリ型攪拌機、ミキサー、ディゾルバー等の高回転攪拌装置が適しており、水量が少なく比較的高粘度の液または乾式に近い被混練物に対してはニーダー、リボンブレンダー、ヘンシェルミキサー、コンクリートミキサー等で比較的高トルク低回転型の混練装置が適している。液の粘度、攪拌速度、時間、温度などは高いほうがPTFE系重合体微粒子に纖維化を生じやすく、これにともなって粉体の結着性も高くなるが、一般には生産性との兼ね合いで好適な条件を選ぶことができる。

【0016】本発明においては、粉体が結着されるが、ここでいう粉体の結着とは、粉体粒子間に接着力を生じて物理的に結合する状態または粉体粒子が支持体に対して接着力を生じて物理的に結合する状態、あるいはその両者をいう。具体的には、たとえば、電池用活物質粉末をバインダーであるPTFE系重合体微粒子と共に集電体である金網や多孔質金属板等の支持体に塗付するあるいは塗付した後に機械的に加圧処理した場合に、粉体粒子間あるいは粉体粒子と支持体との間に接着力を生ずる状態をいい、バインダーなしで支持体に塗付した場合に表面を機械的に擦るあるいは支持体に曲げ応力を与えると容易に粉体が脱落する状態と比較して、粉体が脱落しにくくなる性質をいう。また、その他の粉体の結着の場合には、支持体を必要としないために、バインダーにより粉体同士に自己結合力が生じた状態をいう。

【0017】本発明は、電池製造プロセス用途に適用できる。電池製造プロセスにおいては、混練物を集電体である金網や発泡金属シート等の空隙部分に塗付および充填する必要があるため、混練物の粘度が比較的やわらか

いペースト状またはパテ状となるように活物質粉末、PTFE系水性分散液組成物、水等の配合を調整することが望ましい。この混練物を集電体である金網やパンチドメタルや発泡金属シート等の多孔質シートに塗付し、乾燥後プレス処理等を行ない、こうして得られた電極シートを切断、曲げ加工等を行ない、電池電極が加工される。

【0018】本発明は、電池製造プロセス用途の他に、砂、土、顔料、プラスチック粉末、触媒、鉄粉末、肥料、土壤改良剤、その他広範な粉体の用途についても適用可能である。これらの場合には、比較的水量を少なくして高濃度のPTFE系重合体微粒子分散液組成物を混合する配合のほうが乾燥が容易であり、場合によっては乾燥が不要となるために好ましい。具体的には、たとえば、発塵しやすい炭素粉末や顔料粉末などの発塵防止加工を行なう用途や、肥料や石灰粉末などをPTFE繊維によって造粒し取り扱いやすくする用途や、砂等の水分吸収剤とPTFE水性分散液組成物とを混練し小動物ペットのトイレでの尿吸収剤とする用途などがあげられる。

【0019】

【実施例】以下、実施例および比較例により本発明をさらに詳しく説明するが、これらは何ら本発明を限定するものではない。なお、実施例は例1～3、7、8であり、比較例は例4～6である。なお、例1～6における分散液組成物の種類、混練ペーストの配合、結着性評価結果はまとめて表1および表2に示す。また、例1～7における結着性の評価方法として、活物質粉末とPTFE水性分散液組成物および水を添加し混練した後のペーストを、予め $30 \times 100\text{ mm}$ に切断した10メッシュのステンレス金網に塗付し 180°C 30分乾燥し、電極試験片を作成したのちに、図1に概略図を示す評価装置を用い、電極試験片の一端を固定し、他端に毎秒2回接觸する回転体のアームにより曲げ応力を与え、1分経過後の混練物の脱落量を求める方法により、比較評価した。

【0020】[例1] 反応容器中で純水、過酸化物系重合開始剤、アニオン系分散剤、および高級パラフィン等の混合物を攪拌しつつ、全TFEに対して0.06重量%のクロロトリフルオロエチレンおよび半量のTFEを吹き込みつつ反応させ反応前半を終了させたのち、反応後半ではTFEのみを添加しつつ重合を終了させ、その結果、粒子殻部（粒子の平均半径の外側約20%）が実質的にPTFE成分のみとなり、粒子芯部（粒子の平均半径の内側約80%）がクロロトリフルオロエチレンおよびTFEが共重合した変性PTFEよりなる、平均粒径 $0.15\mu\text{m}$ のPTFE系重合体微粒子を得た。この微粒子の平均分子量は、示差熱分析法を用いて測定した結果、約1500万であった。この重合後のPTFE重合液に、非イオン系界面活性剤であるポリオキシエチ

レンオクチルフェニルエーテル（分子構造 $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{10}\text{H}$ 、HLB値：13.6）を加え、 90°C で1晩放置して熱濃縮法により濃縮を行ない、上澄みを除去したのち水および同じ界面活性剤を追加し、PTFE系重合体微粒子が60重量%、界面活性剤濃度がPTFE系重合体微粒子に対して3重量%である水性分散液組成物（1）を得た。次に、下記要領にて電池活物質の混練試験を行なった。電池活物質である2酸化マンガン粉末（平均粒径 $30\mu\text{m}$ ）を1kg、炭素粉末（平均粒径 $5\mu\text{m}$ ）を20g、水性分散液組成物（1）を16.7g、水を500g添加し、比較的低粘度のスラリーを得た。次に、これを3枚羽根を有する攪拌機を用いて500rpmで攪拌混合したところ数分後にPTFE系重合体微粒子の纖維化とともに粘度上昇が認められ、そのまま混合を続け、10分間混合後に終了し、混練ペースト（A）を作製した。

【0021】次に、10メッシュのステンレス金網を $30 \times 100\text{ mm}$ に切断した集電体に混練ペースト（A）を塗付し、 180°C 30分乾燥し、電極試験片（a）を作成した。次に、この電極への粉末の結着性を評価するために、図1に概略図を示す試験機を用い、電極試験片（a）の一端を固定し、他端に毎秒2回接觸する回転体のアームにより曲げ応力を与え、1分経過後の混練物の脱落量を求めた。脱落量は1.4重量%と少なかった。また、上記試験での少ない脱落量を反映し、混練ペースト（A）を用いて作製した電池の電極板を手指で擦った場合にも活物質粉末は脱落しにくく、結着性がすぐれており、電池性能も良好であった。

【0022】[例2] 例1と同じ方法でPTFE系重合体微粒子を重合したのち、例1で用いた非イオン系界面活性剤に変えてポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル系界面活性剤（分子構造 $\text{C}_{13}\text{H}_{27}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_9\text{C}_8\text{H}_6\text{OH}$ ）を用いて安定化および濃縮を行ない、PTFE系重合体微粒子が60重量%、界面活性剤濃度がPTFE系重合体微粒子に対して4重量%である水性分散液組成物（2）を得た。この水性分散液組成物（2）を用いた以外は例1と同じ配合で2酸化マンガンと混合しスラリーを得たのち、例1と同様に10分間混練し、混練ペースト（B）を作製した。これを例1と同様に、ステンレス金網に塗付したのち 180°C 30分乾燥し、2酸化マンガン電極試験片（b）を作成した。これを例1と同様に、結着性評価試験を行なったが、脱落量は1.9重量%と少なく、結着性がすぐれていた。

【0023】[例3] 例1で用いた2酸化マンガン粉末を水酸化ニッケル粉末（平均粒子径 $30\mu\text{m}$ ）に変え、水性分散液組成物（1）の添加量を8.3gに代えたほかは例1と同様に混練し、混練ペースト（C）を作製し、これをステンレス金網に塗付し、ニッケル電極試験片（c）を作成した。これを例1と同様に、結着性評価

試験を行なったが、脱落量は2.7重量%と少なく、結着性がすぐれていいた。

【0024】[例4] 例1と同様にして、PTFE成分のみよりなる、平均粒子径0.15μmの微粒子を重合した。このものの平均分子量は示差熱分析法を用いて測定した結果、約100万と小さかった。この重合後のPTFE重合液を用い、例1と同様に濃縮し、PTFE系重合体微粒子が6.0重量%、界面活性剤濃度がPTFE系重合体微粒子に対して3重量%である分散液組成物(3)を得た。例1と同様に、2酸化マンガン粉末、炭素粉末、水性分散液組成物(3)、および水を添加し、例1と同様に10分間混練し、混練ペースト(D)を作製した。これを例1と同様にステンレス金網に塗付したのち180°C30分乾燥し、2酸化マンガン電極試験片(d)を作成した。これを例1と同様に、結着性評価試験を行なったが、脱落量は18.8重量%と多く、結着性が劣っていた。また、この混練ペーストを用いて作製した電池極板からは活物質が容易に脱離し、好ましくなかつた。

【0025】[例5] 例1と同様にして、PTFE成分のみよりなる、平均粒子径0.4μmのPTFE微粒子を重合した。このものの平均分子量は示差熱分析法を用いて測定した結果、約1500万であった。この重合後のPTFE重合液を用い、例1と同様に濃縮し、PTFE微粒子が6.0重量%、界面活性剤濃度がPTFE微粒子に対して3重量%である水性分散液組成物(4)を得た。例1と同じ2酸化マンガン粉末を1kg、水性分散液組成物(4)を16.6g、水を500g添加し、例1と同様に10分間混練し、混練ペースト(E)を作製した。この場合、例1と比較して混練後の粘度上昇は小さく、纖維化が充分進行していないようであった。これを例1と同様に、ステンレス金網に塗付したのち180°C30分乾燥し、2酸化マンガン電極試験片(e)を作成した。これを例1と同様に、結着性評価試験を行なつたが、脱落量は10.4重量%と多く、結着性が劣つた。

いた。

【0026】[例6] 例1と同様にして、TFEおよびTFEに対して0.06重量%のクロロトリフルオロエチレンの混合成分を重合させ芯部殻部ともにクロロトリフルオロエチレン成分を0.06重量%含む変性PTFE微粒子を得た。この微粒子の平均粒径は約0.16μmであり、平均分子量は示差熱分析法を用いて測定した結果、約1700万であった。この重合後の変性PTFE重合液を用い、例1と同様に濃縮し、変性PTFE微粒子が6.0重量%、非イオン系界面活性剤濃度が変性PTFE微粒子に対して3重量%である水性分散液組成物(5)を得た。次に、例1と同じ2酸化マンガン粉末を1kg、水性分散液組成物(5)を16.6g、水を500g添加し、例1と同様に10分間混練し、混練ペースト(F)を作製した。この場合にも、例1と比較して混練後の粘度上昇は小さく、纖維化が充分進行していないようであった。これを例1と同様に、ステンレス金網に塗付したのち180°C30分乾燥し、2酸化マンガン電極試験片(f)を作成した。これを例1と同様に、結着性評価試験を行なつたが、脱落量は52.3%と多く、結着性が劣っていた。

【0027】[例7] 例1で作製した水性分散液組成物(1)を用い、消石灰粉末(平均粒径:約20μm)に対し0.1重量%を添加し、ヘンシェルミキサーを用いて500rpmで5分間攪拌することにより、発塵性のほとんどない消石灰粉末が得られた。

【0028】[例8] 例2で作製した水性分散液組成物(2)を用い、黒色顔料であるカーボン粉末(平均粒径:約0.05μm)に対し0.1重量%を添加し、ヘンシェルミキサーを用いて500rpmで5分間攪拌することにより、発塵性の小さいカーボン粉末が得られた。

【0029】

【表1】

		例1	例2	例3
水性分散液組成物	水性分散液組成物の番号	(1)	(2)	(3)
	PTFE系重合体微粒子	般部 芯部	PTFE 変性PTFE	PTFE 変性PTFE
	平均粒径 (μm)	0.15	0.15	0.15
	平均分子量	1500万	1500万	1500万
	PTFE系重合体微粒子濃度(重量%)	60	60	60
	界面活性剤の種類および濃度(PTFEに対する重量%)	① 3	② 4	① 3
	混練ペースト番号	(A)	(B)	(C)
粉体配合条件 および 混練条件	2酸化マンガン (g)	1000	1000	-
	水酸化ニッケル (g)	-	-	1000
	炭素粉末 (g)	20	20	20
	PTFE液組成物 (g) (粉体に対するPTFE系重合体微粒子の重量%)	16.6 (1)	16.6 (1)	8.3 (1)
	水 (g)	500	600	600
	混練時間 (分)	10	10	10
	混練後の外観	ペースト状	ペースト状	ペースト状
脱落試験結果	電極試験片	(a)	(b)	(c)
	接着性	良好	良好	良好
	脱落量(重量%)	1.4	1.9	2.7
総合判定		良好	良好	良好

【0030】

【表2】

		例4	例5	例6
水性分散液組成物	水性分散液組成物の番号	(3)	(4)	(5)
	PTFE系重合体微粒子	般部	PTFE	PTFE
		芯部	PTFE	変性 PTFE
	平均粒径 (μm)	0.15	0.4	0.16
	平均分子量	100万	1700万	1500万
	PTFE系重合体微粒子濃度(重量%)	60	60	60
	界面活性剤の種類および濃度(PTFEに対する重量%)	① 3	① 3	① 3
	混練ペースト番号	(D)	(E)	(F)
粉体配合条件および混練条件	2酸化マンガン (g)	1000	1000	1000
	水酸化ニッケル (g)	-	-	-
	炭素粉末 (g)	20	20	20
	PTFE液組成物 (g) (粉体に対するPTFE系重合体微粒子の重量%)	16.6 (1)	16.6 (1)	16.6 (1)
	水 (g)	500	500	500
	混練時間 (分)	10	10	10
	混練後の外観	ペースト状	ゆるい液状	ゆるい液状
	電極試験片	(d)	(e)	(f)
脱落試験結果	結着性	弱い	弱い	弱い
	脱落量(重量%)	18.8	10.4	52.3
	総合判定	不良	不良	不良

【0031】注) 上記表1および表2において、界面活性剤①はポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル(分子構造 $C_8H_{17}C_6H_4O(C_2H_4O)_{10}H$)を示し、界面活性剤②はポリオキシエチレンオキシプロピレントリデシルエーテル(分子構造 $C_{18}H_{27}O(C_2H_4O)_9C_9H_{16}OH$)をさす。

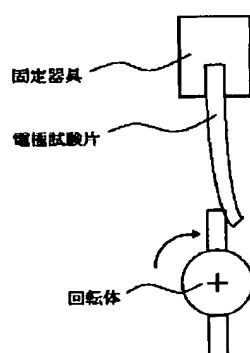
【0032】

【発明の効果】本発明による粉体の結着方法は、特定のPTFE分散液組成物を用いるために、PTFE系重合体微粒子の纖維化が容易であり、粉体の良好な結着性が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例における電極活物質粉末の結着性評価装置の概略図である。

【図1】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)